

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 8 月 26 日 (26.08.2004)

PCT

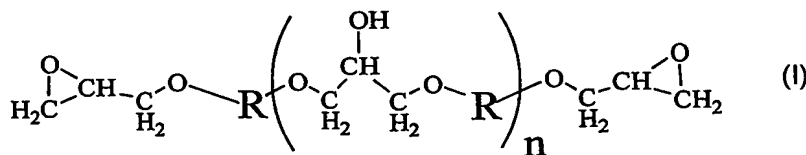
(10) 国際公開番号  
WO 2004/072146 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 59/02 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001646 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 朝蔭 秀安 (ASAKAGE, Hideyasu) [JP/JP]; 〒1340084 東京都江戸川区東葛西 3 丁目 1 7 番 1 4 号 東都化成株式会社 製品研究所内 Tokyo (JP). 齋藤 宜久 (SAITO, Nobuhisa) [JP/JP]; 〒1340084 東京都江戸川区東葛西 3 丁目 1 7 番 1 4 号 東都化成株式会社 製品研究所内 Tokyo (JP). 中村 幸夫 (NAKAMURA, Yukio) [JP/JP]; 〒1340084 東京都江戸川区東葛西 3 丁目 1 7 番 1 4 号 東都化成株式会社 製品研究所内 Tokyo (JP).  
(22) 国際出願日: 2004 年 2 月 16 日 (16.02.2004)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ: 特願2003-038326 2003 年 2 月 17 日 (17.02.2003) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東都化成株式会社 (TOHTO KASEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1030002 東京都中央区日本橋馬喰町 1 丁目 4 番 1 6 号 Tokyo (JP).  
(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).  
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING HIGH-PURITY EPOXY RESIN AND EPOXY RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 高純度エポキシ樹脂の製造方法およびエポキシ樹脂組成物

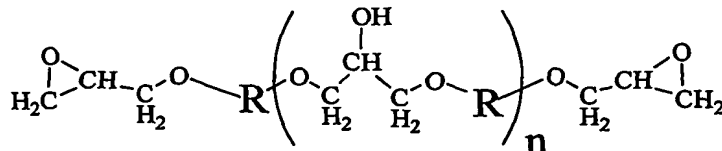


(57) Abstract: A process for producing a high-purity epoxy resin, which comprises adding an alkali metal hydroxide to a bifunctional epoxy resin represented by the general formula (I) in which the content of components wherein n=0 is 70% to 100%, excluding 100%, and reacting

the ingredients at a temperature of 95 to 150°C to yield a polyfunctional epoxy compound represented by the general formula (II). The epoxy resin is characterized by having a total chlorine content of 500 ppm or lower.

(57) 要約:

n = 0 成分が 70% 以上であり且 100% 未満である一般式 (I) で示される 2 官能性エポキシ樹脂に水酸化アルカリ金属を添加して温度 95~150°C で反応し、一般式 (II) で示される多官能性エポキシ化合物を生成せしめてなる、全塩素含有量が 500ppm 以下であることを特徴とする高純度エポキシ樹脂の製造方法。





BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 高純度エポキシ樹脂の製造方法およびエポキシ樹脂組成物

## 技術分野

本発明は高純度エポキシ化合物を容易に製造することが出来る製造方法及び該高純度エポキシ化合物を使用した信頼性の高い電子部品封止材用エポキシ樹脂組成物を提供する。

## 背景技術

エポキシ樹脂は、その優れた特性により電気・電子、塗料、建築、土木及び接着等の各種分野で広く使用されている。電気・電子分野においては、その優れた電気絶縁特性や耐熱性により、電子部品封止材料として広く使用されている。近年、半導体素子の高集積化、パッケージの小型・薄肉化あるいは実装効率の向上などによりこれらの用途用のエポキシ樹脂においては、より一層の信頼性向上が要求されている。

エポキシ樹脂組成物の信頼性を向上させるために、主として2つの面からアプローチが為されている。第1の方法として、エポキシ樹脂に微量存在するハロゲン含有基の低減が挙げられる。エポキシ樹脂中のハロゲン含有基は、加水分解して電気絶縁性の低下やリード線の腐食など電子素子の信頼性に悪影響を及ぼす事が知られている。

また、第2の方法として、エポキシ樹脂硬化物の低応力化及び低吸湿化である。従来から半導体封止材用エポキシ樹脂組成物のエポキシ樹脂としてクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、硬化剤としてフェノール系樹脂、充填剤としてシリカ等で構成されているもの

が広く使用されてきた。しかしながら、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂は耐熱性に優れるもののその硬化物は可とう性が不足し、これにより成型物にクラックが生じやすい欠点があった。

エポキシ樹脂組成物の低吸湿化には、吸湿性の低いシリカなどのフィラーを多量に使用した、いわゆるフィラー高充填タイプのエポキシ樹脂組成物が好ましいが、クレゾールノボラック樹脂を使用するとエポキシ樹脂組成物の成形時の粘度が上昇してしまうために、成形不良や封止する微細な電子部品を損傷する恐れがあるなどの問題点を抱えていた。

このような問題点解決のため種々の提案が成されている。エポキシ樹脂組成物の信頼性を向上させるための第1の方法、即ちエポキシ樹脂に微量存在するハロゲン含有基の低減法に関して、例えば特開昭61-136513号公報には、エポキシ樹脂をイソブタノール又は第2級アルコールからなる溶剤の存在下でアルカリ金属水酸化物を加えて反応する方法が開示されている。また、特開昭62-64817号公報では、エポキシ樹脂をアルコール類、アルカリ金属水酸化物、相関移動触媒の存在下で20～50℃の温度で反応する方法が開示されている。

前記した特開昭61-136513号公報は、イソブタノール又は第2級アルコールを使用しているため反応中にこれらアルコール類とエポキシ基の反応が起こり、エポキシ当量の上昇を招くため好ましくない。また、前記した特開昭62-64817号公報は、比較的低温で反応しているにもかかわらず相関移動触媒を使用しているのでアルコール類とエポキシ基の反応が起こり易く、更に高価な触媒を使用しているため工業的に不利である。

また、特開昭62-256821号公報には、フェノール性水酸基のオルソ位が置換されたビスフェノール類とエピハロヒドリンとから製造

された粗エポキシ樹脂を苛性アルカリにて水分量を所定量以下の条件下で処理する事によりエポキシ樹脂中のハロゲン含有量を低減させる方法が開示されている。更に、特開昭63-268723号公報には、多価フェノールとエピハロヒドリンとから製造される粗エポキシ樹脂にアルカリ金属水酸化物水溶液と疎水性溶剤を添加し、疎水性溶剤と水とを共沸させて水を系外に抜き出しながら再開環反応を行わせる事により加水分解性ハロゲン含有量を低減する方法が開示されている。

前記した特開昭62-256821号公報は、該特許公報の明細書にも記載されているようにフェノール性水酸基のオルソ位が置換されたビスフェノール類とエピハロヒドリンとから製造されたエポキシ樹脂と言う特定の構造以外では、全塩素含量600ppm以下を達成する事が困難であり、また600ppm以下となってもエポキシ基の開環などの好ましくない反応が起こる事が記載されており、工業的に汎用的な手法とは言えない。

また、前記した特開昭63-268723号公報は、反応初期に系内水分が高いためエポキシ基と系内の水分がアルカリ金属水酸化物を触媒として反応し、エポキシ基の開環が起こる。その為、 $\alpha$ -グリコールが生成し、エポキシ基含有率の低下を招く恐れがある。更に生成した $\alpha$ -グリコールは、比較的反応性の高い1級アルコール性水酸基を有する。従って、十分低い全塩素含有量のエポキシ樹脂を得る場合には、生成した $\alpha$ -グリコールの水酸基とエポキシ基が反応するため好ましくない高分子化やゲルの生成が起こりやすい欠点があった。

エポキシ樹脂組成物の信頼性を向上させるための第2の方法、即ちエポキシ樹脂硬化物の低応力化及び低吸湿化では、1分子当たりエポキシ基を2個有する2官能の低分子量エポキシ樹脂組成物を使

用する事が有効で、従来から行われてきた。2官能エポキシ樹脂は、架橋密度が低いためその硬化物は、低応力化され更に、低分子量のエポキシ樹脂を使用することで、多量にフィラーを充填したエポキシ樹脂組成物でも成形不良や封止する微細な電子部品を損傷の問題点を解決する事が可能である。しかしながら、これら2官能エポキシ樹脂を使用したエポキシ樹脂組成物は、多官能エポキシ樹脂を使用したエポキシ樹脂組成物と比較して架橋密度が低下する事から、その耐熱性が低下する欠点があった。

このような問題点解決のため2官能エポキシ樹脂中に存在するアルコール性水酸基をエピクロルヒドリンと反応させてグリシジルエーテル化し、分子中にグリシジルエーテルの分岐構造を持たせた多官能化の手法が知られている。また、特開平04-353517号公報では、1分子中にフェノール性のグリシジルエーテル基を3以上有するエポキシ樹脂のアルコール性水酸基をエピクロルヒドリンと反応させ、グリシジルエーテル化して耐熱性、耐水性を向上させる手法が開示されている。しかしながら、これらの方法は耐熱性、耐水性の向上には有効であるが、エピクロルヒドリンの様な分子鎖の短いエポキシ基の導入による多官能化は弾性率の上昇を招くため低応力化の観点から問題を抱えていた。

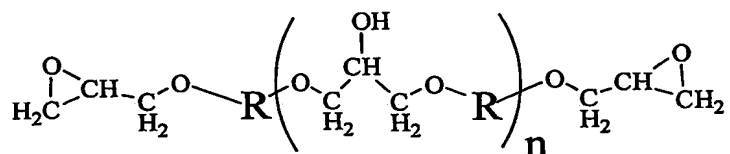
特に、近年の半導体素子の高集積化、パッケージの小型・薄肉化あるいは実装効率の向上など著しい進歩によりこれらの用途用のエポキシ樹脂においては、より一層の信頼性向上が要求され、エポキシ樹脂に微量存在するハロゲン含有基の低減と共にエポキシ樹脂硬化物の低応力化及び低吸湿化を同時に満足するエポキシ樹脂が求められているが、これらは未だ提案されていないのが実情であった。

発明の開示

従って、本発明は、エポキシ樹脂に微量存在するハロゲン含有基の低減と共にエポキシ樹脂硬化物の低応力化及び低吸湿化を同時に満足するエポキシ樹脂を提供するものである。

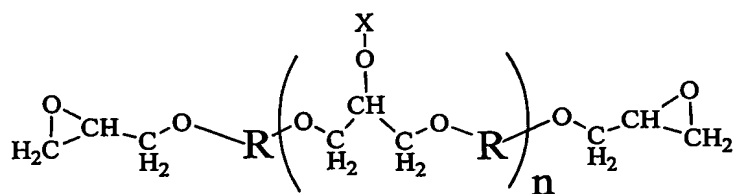
本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、エポキシ樹脂に含まれる全塩素含有量が特定の含有量以下で且つ、特定の分岐構造を持つエポキシ樹脂がこれら諸問題を解決するという新たな事実を見出し、本発明を完成するに至ったのである。

従って、本発明は、下記一般式（I）：

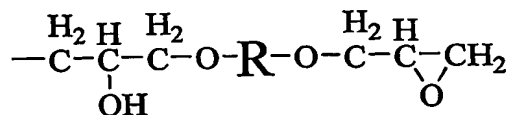


（式中、Rは、2価のフェノール化合物残基及び／又は2価のアルコール化合物残基を示し；そしてnは、その平均値が0より大であり且10以下である数値を示す）

により示されるエポキシ化合物であって、nが0である成分の比率が70%より多く且100%未満であるものを、水酸化アルカリ金属の存在下で、95℃～150℃の温度において反応せしめ、下記一般式（II）：



〔式中、Rは、2価のフェノール化合物残基及び／又は2価のアルコール化合物残基を示し；nは、その平均値が0より大であり且10以下である数値を示し；そして、Xは、水素原子であるか、又は下記一般式（III）：



(式中、Rは、前記の意味を有する)

により表される基である]

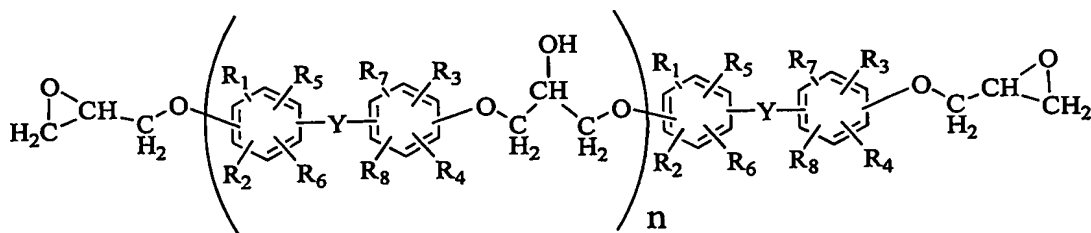
により示されるエポキシ化合物であって、Xが一般式(III)により表される基である成分を必ず含むもの、を生成せしめることを特徴とする、全塩素含有量が500ppm未満である高純度エポキシ化合物の製造方法を提供する。

上記の方法において、好ましい態様の一つによれば、製造されたエポキシ化合物が、90%以上で100%未満の比率の一般式(I)で示されるエポキシ化合物と、0%より多く10%以下の比率の一般式(II)で示されるエポキシ化合物とから成る。

好ましくは、前記水酸化アルカリ金属は水酸化カリウムである。

前記の方法は、好ましくは、前記一般式(1)で示されるエポキシ化合物1kg当たり5~100gの水酸化カリウムを使用し、80%以上の濃度の水酸化カリウム水溶液として反応せしめることにより実施する。好ましくは、前記の方法では、第3級アルコールの存在下で反応させる。

好ましくは、前記一般式(I)で示されるエポキシ化合物は、下記一般式(IV)：



[式中、

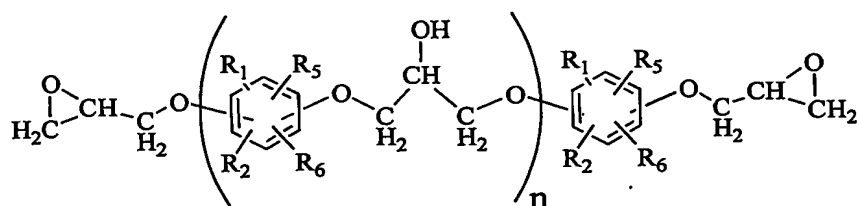
R<sub>1</sub>~R<sub>8</sub>は、水素原子、アルキル基、アリル基、フェニル基又はハロゲン原子を示し、同一であっても異なってもよく；



Yは、直接結合であるか、又は炭素数1～20のアルキル基、アリル基、フェニル基、アラルキル基、ビフェニルアラルキル基、酸素原子、硫黄原子、スルホン基もしくはカルボキシル基であり；そして

nは、その平均値が0より大であり、且10以下である]

により示されるエポキシ化合物、及び／又は下記一般式(V)：



[式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、水素原子、アルキル基、アリル基、フェニル基又はハロゲン原子を示し、同一であっても異なってもよく；そして

nは、その平均値が0より大であり、且10以下である]

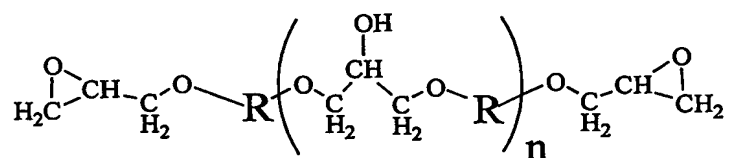
により示されるエポキシ化合物である。

本発明は又、上記の製造方法から得られる高純度エポキシ化合物とエポキシ樹脂硬化剤とを必須の成分として含む高純度エポキシ樹脂組成物及びその硬化物を提供する。

本発明は更に、上記の製造方法により得られる高純度エポキシ化合物とエポキシ樹脂硬化剤を必須の成分として含む電子部品封止材用高純度エポキシ樹脂組成物及びその硬化物を提供する。

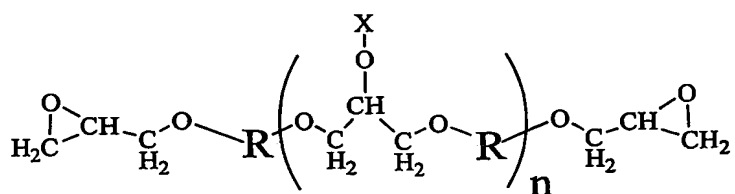
## 発明の実施の形態

本発明のエポキシ樹脂は、下記一般式(I)：

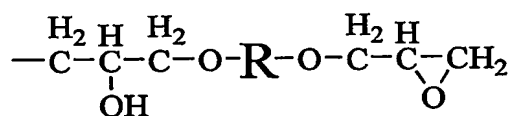


(式中、Rは、2価のフェノール化合物残基及び／又は2価のアルコール化合物残基を示し；そしてnは、その平均値が0より大であり且10以下である数値を示す)

により示される2官能性エポキシ化合物と、下記一般式(II)：



[式中、Rは、2価のフェノール化合物残基及び／又は2価のアルコール化合物残基を示し；nは、その平均値が0より大であり且10以下である数値を示し；そして、Xは、水素原子であるか、又は下記一般式(III)：

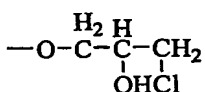


(式中、Rは、前記の意味を有する)

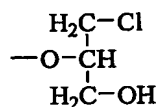
により表される基である]

により示される3官能エポキシ化合物とを含み、全塩素含有量が500ppm以下である高純度エポキシ化合物である。ここで全塩素含有量とは、JIS K-7246の方法により測定される塩素量であり、通常、エピクロルヒドリンを使用したエポキシ樹脂で生成するすべての形態の塩素含有基が測定される。

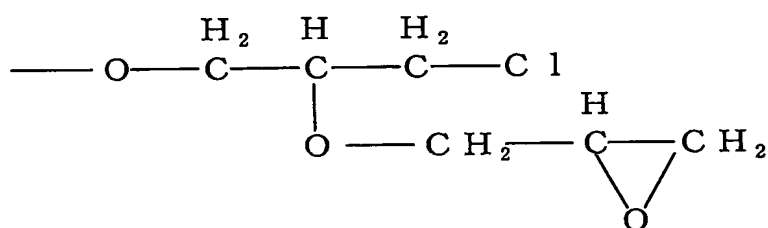
具体的には、塩素含有基として、下記式(VI)：



で示される 1,2-クロルヒドリン体、下記式 (VII) :



で示される 1,3-クロルヒドリン体、及び下記式 (VIII) :



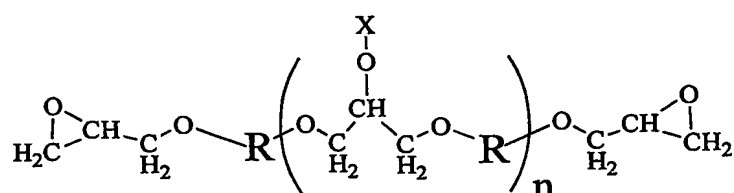
で代表されるクロルメチル体が知られている。

このうち、1,2-クロルヒドリン体を主成分とする塩素含有基は、易加水分解性塩素とも呼ばれ、その低減は比較的容易であるが、より高い信頼性を確保するために、1,2-クロルヒドリン体を主成分とする易加水分解性塩素の低減のみではなく、式 (VII) に示される 1,3-クロルヒドリン体及び式 (VIII) に代表されるクロルメチル体等の低減が必要である。特に、エポキシ樹脂に含まれるこれら全塩素含有量が 500ppm 以下になると著しく信頼性に優れたエポキシ樹脂となる。より好ましい全塩素含有量は 350ppm 以下である。

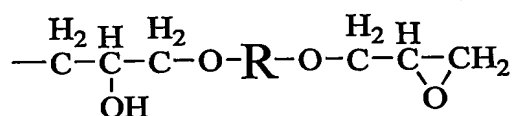
本願発明で用いる一般式 (I) の 2 官能性エポキシ化合物の  $n$  が 0 である成分は 70% 以上であり、且 100% 未満である。 $n$  が 0 である成分が 70% より少ないと粘度の上昇等引き起こすために好ましくない。 $n$  が 0 である成分の好ましい含有量は 75% ~ 99% であり、更に好ましくは 80% ~ 99% である。なお、 $n$  が 0 である成分の含有量

は、示差屈折率計を検出器としたゲルパーミネーションクロマトグラフにより分析し、その含有量は得られたクロマトグラムの面積%から求めた値である。

本発明の高純度エポキシ化合物は、下記一般式 (II) :



[式中、R は、2 価のフェノール化合物残基及び／又は 2 価のアルコール化合物残基を示し；n は、その平均値が 0 より大であり且 10 以下である数値を示し；そして、X は、水素原子であるか、又は  
 ..... 下記一般式 (III) : .....



(式中、R は、前記の意味を有する)

により表される基である]

により示される多官能エポキシ化合物を 0 % より多く 1 0 % 以下含有する。

前記一般式 (II) で示される多官能性エポキシ化合物は、1 分子中にエポキシ基を 3 個以上有し、多官能化された特定の分岐構造を有する化合物を含む。具体的には、エポキシ化合物中の分子内の水酸基に 2 官能のエポキシ樹脂が付加した化合物を含む。この化合物は、従来知られているエポキシ化合物中の分子内の水酸基にエピクロルヒドリンを付加して多官能化した化合物と異なり、側鎖の分岐部の分子鎖が長いため、架橋点距離が比較的大きくなる。従って、耐熱性を保持しつつも、弾性率の上昇を招く恐れが少ないという特

徴を有している。

また、一般式 (II) で示される多官能性エポキシ化合物の高純度エポキシ化合物中の好ましい含有量は、1～10%である。1%より少ないと耐熱性の観点から好ましくなく、また、10%を越えると弾性率の上昇を招く恐れがあり、低応力化の観点から好ましくない。より好ましい含有量は、1～6%である。更に好ましくは2～5%である。尚、これら化合物は、紫外可視検出器を用いた高速液体クロマトグラフにて測定波長285nmで測定したもので、その含有量は、得られたクロマトグラムの面積%から求めた値である。また、これら化合物は質量分析計を検出器とした高速液体クロマトグラフにより特定した。

本発明の高純度エポキシ化合物の製造方法は、 $n = 0$ である成分の含有量が70%以上で且100%未満である一般式(I)記載の2官能エポキシ化合物に、水酸化カリウムを当該2官能エポキシ化合物1kg当たり5～100g添加して、温度95～150℃で且つ系内の水酸化カリウム水溶液濃度が80%以上で反応する。

一般式 (I) 記載の2官能エポキシ化合物の好適な具体例として、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールC、ビスフェノールK、ビスフェノールZ、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールZ等のビスフェノール類とエピハロヒドリンとの反応物であるビスフェノール類のエポキシ樹脂。ビスフェノール、テトラメチルビスフェノール等のビスフェノール類とエピハロヒドリンとの反応物であるビスフェノール型エポキシ樹脂。

ジヒドロキシジフェニルスルフィド類としてジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブ

チルフェノール) 等とエピハロヒドリンとの反応物であるジヒドロキシジフェニルスルフィド型エポキシ樹脂、カテコール、レゾルシン、メチルレゾルシン、ハイドロキノン、モノメチルハイドロキノン、ジメチルハイドロキノン、トリメチルハイドロキノン、モノ-tert-ブチルハイドロキノン、ジ-tert-ブチルハイドロキノン等ジヒドロキシベンゼン類とエピハロヒドリンとの反応物であるジヒドロキシベンゼン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシメチルナフタレン、ジヒドロキシメチルナフタレン等とエピハロヒドリンとの反応物であるジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂等の公知慣用のエポキシ化合物が例示される。

好適に用いられるこれらのエポキシ化合物の繰返し単位  $n$  は平均で10以下 (但し、0 を含まない) が好ましく、より好ましくは5以下であり、更に好ましくは3以下である。この平均の  $n$  は、例えばGPC等により測定した数平均分子量や末端官能基であるエポキシ当量の測定値から求めることができる。

また、フェノール類及び／又はナフトール類とアルデヒド類との縮合物、フェノール類及び／又はナフトール類とキシリレングリコールとの縮合物、フェノール類及び／又はナフトール類とイソプロペニルアセトフェノンとの縮合物、フェノール類及び／又はナフトール類とジシクロペンタジエンとの反応物、フェノール類及び／又はナフトール類とビフェニル系縮合剤との縮合物等のフェノール化合物とエピハロヒドリンとの反応物から得られるエポキシ樹脂等が例示される。

上記のフェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、ブチルフェノール、アミルフェノール、ノニルフェノール、ブチルメチルフェノール、トリメチルフェノール、フェニルフェノール等が挙げられ、ナフトール類としては、1-ナフトール、2

ーナフトール等が挙げられる。

更に、アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、カプロンアルデヒド、ベンズアルデヒド、クロルアルデヒド、ブロムアルデヒド、グリオキザール、マロンアルデヒド、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジピンアルデヒド、ピメリンアルデヒド、セバシンアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド、サリチルアルデヒド、フタルアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド等が例示される。

ビフェニル系縮合剤としてビス（メチロール）ビフェニル、ビス（メトキシメチル）ビフェニル、ビス（エトキシメチル）ビフェニル、ビス（クロロメチル）ビフェニル等が例示される。

また、その他の一般式（I）記載の2官能エポキシ化合物の具体例として、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールC、ビスフェノールK、ビスフェノールZ、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールZ等のビスフェノール類のエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイドの付加物とエピハロヒドリンとの反応物であるエポキシ樹脂、ビフェノール、テトラメチルビフェノール等のエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイドの付加物とエピハロヒドリンとの反応物であるエポキシ樹脂。

ジヒドロキシジフェニルスルフィド類としてジヒドロキシジフェニルスルフィド、4，4'－チオビス（3－メチルー6－tert－ブチルフェノール）等とエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイドの付加物とエピハロヒドリンとの反応物であるエポキシ樹脂、カテコール、レゾルシン、メチルレゾルシン、ハイドロキノ

、モノメチルヒドロキノン、ジメチルヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン、モノ-tert-ブチルヒドロキノン、ジ-tert-ブチルヒドロキノン等ジヒドロキシベンゼン類とエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイドの付加物とエピハロヒドリンとの反応物であるジヒドロキシベンゼン型エポキシ樹脂、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-ジヘキサジメタノールなどのアルコール類とエピハロヒドリンとの反応物であるエポキシ樹脂等が例示できる。

本発明の製造方法に係る反応は、アルカリ金属水酸化物をエポキシ化合物 1 kg 当たり 5～100g 添加して反応する。用いるアルカリ金属水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが挙げられるが水酸化カリウムが好ましく、固形ないし水溶液の状態で用いることができる。水酸化カリウムの添加量は、反応させるエポキシ化合物の全塩素含有量によって種々選択されるが、エポキシ化合物 1 kg 当たり 5～100g である。

5 g より少ないと全塩素の十分な低減効果が得られず、また、100g より多くても低減効果が顕著でなく、水酸化カリウムの使用量が多くなりコスト的に不利である。より好ましい添加量は、エポキシ化合物 1 kg 当たり 5～80g であり、更に好ましくは 10～50g である。一般式(II)で示される多官能性エポキシ化合物の繰返し単位  $n$  は平均で 10 以下（但し、0 を含まない）が好ましく、より好ましくは 5 以下であり、更に好ましくは 3 以下である。

上記反応の反応温度は 95～150℃ である。反応温度が 95℃ より低いと全塩素の低減効果及び一般式(II) 示される多官能エポキシ化合物の生成が十分でなく、また、150℃ より高い場合はエポキシ基の著しい減少やゲルの発生などが起こり好ましくない。より好ましい反応温度は 120～140℃ である。反応は、減圧下、常圧下、加圧下



のいずれでも実施できるが、製造設備が安価である常圧下での反応が好ましい。反応時間として10分～10時間行うのが好ましいが、通常30分～5時間である。

また、反応系内のアルカリ金属水酸化物水溶液濃度が80%以上となる条件で反応する事が必要である。反応系内の水分が多いと水分がエポキシ基と反応してエポキシ当量の上昇を招くため好ましくない。従って、反応系内に水分が存在している場合には、水酸化カリウムを添加した時点で80%以上の水溶液濃度になるように予め脱水処理をする必要がある。この脱水処理は、常圧下もしくは減圧下で加熱して脱水する方法や無水硫酸ナトリウムやモレキュラーシーブなどの脱水剤などを使用する方法などが例示される。

これらの反応は、有機溶剤の存在下で反応することができる。有機溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤、メタノール、エタノール等のアルコール系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ系溶剤、ジオキサン、ジエトキシエタン等のエーテル類、ジメチルホルムアミド等のアミド系溶剤、ジメチルスルホオキシド等の非プロトン系極性溶剤などが例示される。特に好ましくは、メチルイソブチルケトン、トルエンである。また、第四アンモニウム塩や第四ホスホニウム塩などの相関移動触媒を使用しても良い。

また、反応に使用される水酸化カリウムの形態として純度90%以上の固形水酸化カリウムが好ましい。固形水酸化カリウムを使用することにより系内への不必要な水分の混入を最小限にすることができる。特に純度95%以上のものがより好ましい。

更に、エポキシ化合物と水酸化カリウムとを反応する際に第3級アルコールの存在下で反応させる事が好ましい。第3級アルコール

が存在すると反応系内の水分が少ない状態でも水酸化カリウムを分散させる効果がある。従って反応を円滑に進め、反応時間の短縮や水酸化カリウムの使用量の低減をもたらすため好ましい。さらに、第3級アルコールは、第1級及び第2級アルコールと異なってエポキシ基との反応を起こしにくくエポキシ基の減少等、好ましくない反応が起こりづらい特徴を持っている。第3級アルコールとしてtert-ブチルアルコールが例示できる。

本発明の高純度エポキシ樹脂組成物は、本発明の特定の分岐構造を持つ高純度エポキシ化合物とエポキシ樹脂硬化剤とを必須成分とする電子部品封止用エポキシ樹脂組成物である。また、本発明のエポキシ樹脂組成物は、ビスフェノール型エポキシ樹脂、臭素ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂肪族系エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等の公知慣用のエポキシ樹脂を併用することができる。

本発明の高純度エポキシ樹脂組成物はエポキシ樹脂硬化剤を必須成分とするが、エポキシ樹脂硬化剤であれば、公知慣用の硬化剤が使用可能である。その具体例としてビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールC、ビスフェノールK、ビスフェノールZ、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールZ、ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等のビスフェノール類、また、カテコール、レゾルシン、メチルレゾルシン、ヒドロキノン、モノメチルヒドロキノン、ジメチルヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン、モノ-tert-ブチルヒドロキノン、ジ-tert-ブチルヒドロキノン等ジヒドロキシベンゼン類、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシメチルナフタレン、

ジヒドロキシメチルナフタレン、トリヒドロキシナフタレン等ヒドロキシナフタレン類、フェノール類及び／又はナフトール類とアルデヒド類との縮合物、フェノール類及び／又はナフトール類とキシリレングリコールとの縮合物、フェノール類及び／又はナフトール類とイソプロペニルアセトフェノンとの縮合物、フェノール類及び／又はナフトール類とジシクロペンタジエンとの反応物、フェノール類及び／又はナフトール類とビフェニル系縮合剤との縮合物等のフェノール化合物等が例示される。

上記の、フェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、ブチルフェノール、アミルフェノール、ノニルフェノール、ブチルメチルフェノール、トリメチルフェノール、フェニルフェノール等が挙げられ、ナフトール類としては、1-ナフトール、2-ナフトール等が挙げられる。

アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、カプロンアルデヒド、ベンズアルデヒド、クロルアルデヒド、ブロムアルデヒド、グリオキザール、マロンアルデヒド、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジピンアルデヒド、ピメリンアルデヒド、セバシンアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド、サリチルアルデヒド、フタルアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド等が例示される。

ビフェニル系縮合剤としてビス（メチロール）ビフェニル、ビス（メトキシメチル）ビフェニル、ビス（エトキシメチル）ビフェニル、ビス（クロロメチル）ビフェニル等が例示される。

その他の公知慣用の硬化剤としては、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、メチルナジック酸等の酸無水物類、

ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、メタキシレンジアミン、イソホロンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルエーテル、ジシアンジアミド、ダイマー酸等の酸類とポリアミン類との縮合物であるポリアミドアミン等のアミン系化合物等が挙げられる。

更には、エポキシ基の重合を引き起こして硬化せしめる硬化剤としてトリフェニルホスフィンなどのホスフィン化合物、テトラフェニルホスフォニウムブロマイド等のホスホニウム塩、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチルー4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチルー2-メチルイミダゾール等のイミダゾール類及びそれらとトリメリット酸、イソシアヌル酸、硼素等との塩であるイミダゾール塩類、ベンジルジメチルアミン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等のアミン類、トリメチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩類、ジアザビシクロ化合物及びそれらとフェノール類、フェノールノボラック樹脂類等との塩類3フッ化硼素とアミン類、エーテル化合物等との錯化合物、芳香族ホスホニウム又はヨードニウム塩などが例示できる。これら硬化剤は、単独でも良いし、2種類以上を併用しても良い。

本発明のエポキシ樹脂組成物に使用されるエポキシ樹脂硬化剤の配合割合は、エポキシ基1当量当たり硬化剤の官能基が0.5~1.5当量好ましくは0.8~1.2当量の割合である。また、エポキシ基の重合を引き起こし硬化せしめる硬化剤の配合割合はエポキシ樹脂100重量部に対して0.1~10重量部、より好ましくは、0.2~5重量部である。

本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて硬化促進剤を使用することができる。硬化促進剤として、例えば、ホスフィン類、

イミダゾール類、第3級アミン、三フッ化ホウ素等が挙げられる。これら硬化促進剤は、単独でも良いし、2種類以上を併用しても良い。その配合割合は、エポキシ樹脂組成物で使用する全エポキシ樹脂100重量部に対して0.1～10重量部、より好ましくは、0.2～5重量部である。

本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて無機充填剤を使用する事ができる。無機充填剤として、例えば、熔融シリカ、結晶シリカ、ガラス粉、アルミナ、炭酸カルシウムなどが例示される。これら無機充填剤は、単独でも良いし、2種類以上を併用しても良い。その配合割合は、エポキシ樹脂組成物全体の30～98重量%であり、好ましくは50～95重量%である。

また、本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて難燃剤、カップリング剤、繊維強化材、顔料、可塑剤などを配合する事ができる。

また、本発明で用いる2官能性エポキシ化合物としては一般式(IV)及び／又は一般式(V)で示されるエポキシ化合物が好ましい。一般式(IV)で示されるエポキシ化合物として、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールC、ビスフェノールK、ビスフェノールZ、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールZ等のビスフェノール類とエピハロヒドリンとの反応物であるビスフェノール類のエポキシ樹脂。

ビスフェノール類としてビスフェノール、テトラメチルビスフェノール等のビスフェノール類とエピハロヒドリンとの反応物であるビスフェノール型エポキシ樹脂。ジヒドロキシジフェニルスルフィド類としてジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-チオビス(3-メ

チル-6-tert-ブチルフェノール)等とエピハロヒドリンとの反応物であるジヒドロキシジフェニルスルフィド型エポキシ樹脂等が例示される。

一般式(V)で示されるエポキシ樹脂として、例えば、カテコール、レゾルシン、メチルレゾルシン、ヒドロキノン、モノメチルヒドロキノン、ジメチルヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン、モノ-tert-ブチルヒドロキノン、ジ-tert-ブチルヒドロキノン等ジヒドロキシベンゼン類とエピハロヒドリンとの反応物であるジヒドロキシベンゼン型エポキシ樹脂等が例示される。

#### 実施例

以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものでない。また、以下の例に記載の「部」とは、特に記載しない限り「重量部」を示す。尚、以下の説明においてエポキシ当量、全塩素含有量、GPCにより測定した $n=0$ 成分、HPLCにより測定した本発明の特定の分岐構造を有する多官能エポキシ化合物は、それぞれ以下の方法により測定した。

##### エポキシ当量

試料をジオキサンに溶解して0.1N-塩酸のジオキサン溶液を加え、30分間室温にて反応させた。これにクレゾールレッドを指示薬として0.1N-水酸化ナトリウム溶液にて滴定を行い、空試験との滴定量の差を求め、これで試料量を除した値をエポキシ当量(g/eq)とした。

##### 全塩素含有量

JIS K-7246に準拠して測定した値を全塩素含有量(ppm)とした。

(GPCにより測定した  $n = 0$  成分)

東ソー株式会社製GPC分析装置HLC-8020を使用して示差屈折率計を検出器として分析した。使用したGPCカラムは、東ソー株式会社製G2000H<sub>XL</sub>を2本とG1000H<sub>XL</sub> 1本を接続したカラムシステムにより  $n = 0$  成分を分離した。 $n = 0$  成分の含有量は、得られたGPCクロマトグラフから得られる  $n = 0$  成分のピークの面積を全成分のピーク面積で除した面積%を含有量(%)とした。

HPLCにより測定した本発明の特定の分岐構造を有する多官能エポキシ化合物

アジレント テクノロジー社製HPLC分析装置シリーズ1100を使用して紫外可視検出器を使用して測定波長285nmにて分析した。使用したHPLCカラムは、インタクト社製カデンツァ CD-C<sub>18</sub>、カラムサイズは、長さ100mm×内径4.6mmを使用して本発明の特定の分岐構造を有する多官能エポキシ化合物を分離した。本発明の特定の分岐構造を有する多官能エポキシ化合物の含有量は、得られたHPLCクロマトグラフから得られる特定の分岐構造を有する多官能エポキシ化合物のピークの面積を全成分のピーク面積で除した面積%を含有量(%)とした。

実施例 1 ～ 2 及び比較例 1 ～ 2

実施例 1.

攪拌機、温度計、コンデンサーを取り付けた1Lセパラブルフラスコにエポキシ当量177g/eq、全塩素含有量1200ppm、GPCによる測定で  $n = 0$  成分が89%、HPLCによる分析で本発明の特定の分岐構造を有する多官能エポキシ化合物を含まない1,4-ジ-tert-ブチル-2,5-ジヒドロキシーベンゼンのジグリシジルエーテル150部、トルエン470部を仕込み、80℃まで昇温して樹脂を溶解した。同温度で濃度97%の固形水酸化カリウムを6.2部加えて攪拌下で115℃まで

昇温して、同温度で1時間反応した。

反応終了後、80℃まで冷却して50部の水を加えて塩類を溶解し、静置して下層の水相及び副生するゲル化物も分離除去した。リン酸溶液にて中和後水洗液が中性になるまで樹脂溶液を水洗し、濾過した。

1.33 KPa、150℃なる条件下でトルエンを除去し目的とする樹脂（エポキシ樹脂A）を得た。

本実施例の反応条件等を第1表に、得られた樹脂性状、収量等を第2表に示す。

#### 実施例 2.

濃度97%の固形水酸化カリウムの添加量を9.3部及び水0.7部を加えて100℃で3時間反応した以外は、実施例1と同様の操作を実施し、目的とする樹脂（エポキシ樹脂B）を得た。

本実施例の反応条件等を第1表に、得られた樹脂性状、収量等を第2表に示す。

#### 比較例 1.

濃度97%の固形水酸化カリウムに変えて97%の固形水酸化ナトリウムを6.2部とし、反応温度90℃で3時間反応した以外は、実施例1と同様の操作を実施し、樹脂（エポキシ樹脂C）を得た。

本比較例の反応条件等を第1表に、得られた樹脂性状、収量等を第2表に示す。

#### 比較例 2.

攪拌機、温度計、コンデンサーを取り付けた1Lセパラブルフラスコにエポキシ当量176g/eq、全塩素含有量1200ppm、GPCによる測定でn=0成分が89%、HPLCによる分析で本発明の特定の分岐構造を有する多官能エポキシ化合物を含まない1,4-ジ-tert-ブチル-2,5-ジヒドロキシーベンゼンのジグリシジルエーテル150部、メ



タノール400部を仕込み、50℃まで昇温して同温度で1時間攪拌した。攪拌中樹脂は、完全に溶解することなくスラリー状態であった。その後、30℃まで冷却して析出している樹脂を濾別した。濾別した樹脂を1.33KPa、150℃なる条件下でメタノールを除去し樹脂（エポキシ樹脂D）を得た。

本比較例により得られた樹脂性状、収量等を第2表に示す。

表 1

製造条件	単位	実施例 1	実施例 2	比較例 1
アルカリ金属水酸化物の種類		水酸化カリウム	水酸化カリウム	水酸化ナトリウム
アルカリ金属水酸化物の形態		固形	固形	固形
アルカリ金属水酸化物の濃度	%	97	97	97
エポキシ樹脂 1 kg 当たりのアルカリ金属水酸化物の添加量	g	40	60	40
反応温度	℃	115	100	85
反応中のアルカリ金属水酸化物の濃度	%	97	90	97

表 2

性 状	単位	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
樹脂の名称		エポキシ樹脂 A	エポキシ樹脂 B	エポキシ樹脂 C	エポキシ樹脂 D
エポキシ当量	g/eq	183	181	180	173
全塩素含有量	ppm	240	460	610	310
HPLCで分析した本発明の多官能エポキシ化合物	%	3.8	2.5	1.2	0.0
GPCで分析したn=0成分含有量	%	82	84	82	93
得 量	g	139	145	122	128
収 率	%	93	97	81	85

## 実施例 3 ～ 4 及び比較例 3 ～ 4

実施例 3.

攪拌機、温度計、コンデンサーを取り付けた 1 L セパラブルフラスコにエポキシ当量 186g/eq、全塩素含有量 1100ppm、GPC による測定で  $n = 0$  成分が 90%、HPLC による分析で本発明の特定の分岐構造を有する多官能エポキシ化合物を含まない 4,4'-ジヒドロキシ-3,3',5,5'-テトラメチルビフェニルのジグリシジルエーテル 150 部、メチルイソブチルケトン 470 部を仕込み、80℃まで昇温して樹脂を溶解した。

同温度で濃度 95% の固形水酸化カリウムを 8.5 部加えて攪拌下で 100℃まで昇温して、同温度で 1 時間反応した。反応終了後、80℃まで冷却して 50 部の水を加えて塩類を溶解し、静置して下層の水相及び副生するゲル化物も分離除去した。リン酸溶液にて中和後水洗液が中性になるまで樹脂溶液を水洗し、濾過した。1.33KPa、150℃なる条件下でメチルイソブチルケトンを除去し目的とする樹脂（エポキシ樹脂 E）を得た。

本実施例の反応条件等を第 3 表に、得られた樹脂性状、収量等を第 4 表に示す。

実施例 4.

濃度 95% の固形水酸化カリウムの添加量を 6.2 部とし、反応温度 115℃にした以外は実施例 3 と同様の操作を実施し、目的とする樹脂（エポキシ樹脂 F）を得た。本実施例の反応条件等を第 3 表に、得られた樹脂性状、収量等を第 4 表に示す。

比較例 3.

濃度 95% の固形水酸化カリウムに変えて濃度 49% 水酸化ナトリウムを 12.7 部とし、反応温度 85℃で 6 時間反応した以外は実施例 3 と同様の操作を実施し、樹脂（エポキシ樹脂 G）を得た。本比較例の

反応条件等を第 3 表に、得られた樹脂性状、収量等を第 4 表に示す。

#### 比較例 4.

濃度 95 % の固形水酸化カリウムの添加量を 0.3 部とし、反応時間を 3 時間とした以外は実施例 3 と同様の操作を実施し、樹脂（エポキシ樹脂 H）を得た。本比較例の反応条件等を第 3 表に、得られた樹脂性状、収量等を第 4 表に示す。

表 3

製造条件	単位	実施例 3	実施例 4	比較例 3	比較例 4
アルカリ金属水酸化物の種類		水酸化カリウム	水酸化カリウム	水酸化ナトリウム	水酸化カリウム
アルカリ金属水酸化物の形態		固形	固形	液状	固形
アルカリ金属水酸化物の濃度	%	95	95	49	95
エポキシ樹脂 1 kg 当たりのアルカリ金属水酸化物の添加量	g	54	40	40	2
反応温度	℃	100	115	85	115
反応中のアルカリ金属水酸化物の濃度	%	95	95	49	95

表 4

性 状	単位	実施例 3	実施例 4	比較例 3	比較例 4
樹脂の名称		エポキシ樹脂 E	エポキシ樹脂 F	エポキシ樹脂 G	エポキシ樹脂 H
エポキシ当量	g/eq	193	190	190	188
全塩素含有量	ppm	120	320	780	880
HPLCで分析した 本発明の多官能 エポキシ化合物	%	3.6	3.2	1.3	0.4
GPCで分析したn =0成分含有量	%	83	84	82	78
得 量	g	142	145	114	146
収 率	%	95	97	76	97

## 実施例 5 ～ 6 及び比較例 5

## 実施例 5.

攪拌機、温度計、コンデンサーを取り付けた 1 Lセパラブルフラ  
スコにエポキシ当量177g/eq、全塩素含有量900ppmのGPCによる測定  
で n = 0 成分が95%、HPLCによる分析で本発明の特定の分岐構造を  
有する多官能エポキシ化合物を含まないビスフェノール A のジグリ  
シジルエーテル150部、トルエン450部、tert-ブチルアルコール20  
部を仕込み、80℃まで昇温して樹脂を溶解した。同温度で濃度95%  
の固形水酸化カリウムを8.4部加えて攪拌下で115℃まで昇温して、  
同温度で1時間反応した。

反応終了後、80℃まで冷却して50部の水を加えて塩類を溶解し、  
静置して下層の水相及び副生するゲル化物も分離除去した。リン酸  
溶液にて中和後水洗液が中性になるまで樹脂溶液を水洗し、濾過し  
た。

1.33 KPa、150℃なる条件下でトルエンを除去し目的とする樹脂  
(エポキシ樹脂 K) を得た。本実施例の反応条件等を第 5 表に、得

られた樹脂性状、収量等を第 6 表に示す。

#### 実施例 6.

濃度 95% の固形水酸化カリウムの添加量を 6.3 部とし、反応温度 95℃ で 3 時間反応した以外は実施例 5 と同様の操作を実施し、目的とする樹脂（エポキシ樹脂 L）を得た。本実施例の反応条件等を第 5 表に、得られた樹脂性状、収量等を第 6 表に示す。

#### 比較例 5.

攪拌機、温度計、コンデンサー、油水分離器を取り付けた 1 L セパラブルフラスコにエポキシ当量 178g/eq、全塩素含有量 900ppm の GPC による測定で  $n = 0$  成分が 95%、HPLC による分析で本発明の特定の分岐構造を有する多官能エポキシ化合物を含まないビスフェノール A のジグリシジルエーテル 150 部、トルエン 470 部を仕込み、80℃ まで昇温して樹脂を溶解した。同温度で濃度 48% の水酸化ナトリウムを 12 部を加えて攪拌下で 90℃ まで昇温して、同温度で 1 時間反応した。

昇温及び反応中、水をトルエンと共沸させて、油水分離器を通して水を系外へ除去した。反応終了後、80℃ まで冷却して 50 部の水を加えて塩類を溶解し、静置して下層の水相及び副生するゲル化物も分離除去した。リン酸溶液にて中和後水洗液が中性になるまで樹脂溶液を水洗し、濾過した。1.33 KPa、150℃ なる条件下でトルエンを除去し目的とする樹脂（エポキシ樹脂 M）を得た。本比較例の反応条件等を第 5 表に、得られた樹脂性状、収量等を第 6 表に示す。

表 5

製造条件	単位	実施例 5	実施例 6	比較例 5
アルカリ金属水酸化物の種類		水酸化カリウム	水酸化カリウム	水酸化ナトリウム
アルカリ金属水酸化物の形態		固形	固形	液状
アルカリ金属水酸化物の濃度	%	95	95	48
エポキシ樹脂 1 kg 当たりのアルカリ金属水酸化物の添加量	g	53	40	40
反応温度	℃	100	115	90
反応中のアルカリ金属水酸化物の濃度	%	95	95	48

表 6

性 状	単位	実施例 5	実施例 6	比較例 5
樹脂の名称		エポキシ樹脂 K	エポキシ樹脂 L	エポキシ樹脂 M
エポキシ当量	g/eq	184	180	179
全塩素含有量	ppm	110	280	600
HPLCで分析した本発明の多官能エポキシ化合物	%	4.2	3.8	1.9
GPCで分析したn=0成分含有量	%	88	87	82
得 量	g	132	140	118
収 率	%	88	93	77

比較製造例 1.

攪拌機、温度計、コンデンサーを取り付けた 1 L セパラブルフラスコにエポキシ樹脂 E 100 部と 1,4-ジ-tert-ブチル-2,5-ジヒドロキシーベンゼン 2.2 部、キシレン 5 部を混合し 130℃ まで昇温した。同温度でトリフェニルホスフィン 0.5 部を添加して、160℃

で5時間反応した。反応終了後160℃、1.33 KPaにてキシレンを留去して、エポキシ当量が183g/eq、全塩素290ppm、GPCにより測定した $n = 0$ 成分が83%、HPLCによる分析で本発明の特定の分岐構造を有する多官能エポキシ化合物を含まないエポキシ樹脂（エポキシ樹脂N）を得た。

#### 実施例7～8及び比較例6～7.

表2に示したエポキシ樹脂A～B及びエポキシ樹脂C～D及び本発明の効果をより明確にするために比較製造例1にて製造したエポキシ樹脂N、エポキシ樹脂硬化剤としてフェノールアラキル樹脂、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン、離型剤としてカルナバワックス、シランカップリング剤としてエポキシシラン、無機充填剤として球形シリカ粉末をエポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤及びシリカ粉末の合計量に対して対して87重量%になるように用いてエポキシ樹脂組成物を配合した。

次いで、各配合物を100～120℃で混練して、冷却後粉碎して各材料を得た、各配合を表7に示した。これら各材料を低圧トランスファー成形機で金型温度170℃、圧力64kg/cm<sup>2</sup>、成形時間120秒で成形して各試験片を得た。これら試験片を180℃で6時間後硬化させた。得られた試験片は、室温での曲げ強さ及び弾性率、250℃での熱時の曲げ強さ及び弾性率、ガラス転移温度、温度85℃、湿度85%、時間72時間での吸水率、試験片を冷凍粉碎して100～150meshに分級し、これを10gと純水40gを耐圧テフロン容器中で180℃、30時間抽出した時の純水の電気伝導率及び樹脂組成物当たり抽出される塩素イオン量を表8に示した。

表 7

配合比	単位	実施例 7	実施例 8	比較例 6	比較例 7	比較製造例 1
エポキシ樹脂の種類		エポキシ樹脂 A	エポキシ樹脂 B	エポキシ樹脂 C	エポキシ樹脂 D	エポキシ樹脂 N
エポキシ樹脂	部	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂硬化剤 * 1	部	95.5	96.6	94.1	101	95.5
無機充充填剤 * 2	部	1308	1316	1299	1345	1308
硬化促進剤 * 3	部	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
離型剤	部	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
シランカップリング剤 * 4	部	9	9	9	9	9
カーボンブラック	部	1	1	1	1	1

\* 1 : 明和化成社製 フェノールアルキル樹脂 MEH-7800S 水酸基当量 = 175 g / e q

\* 2 : 電気化学工業製 球状熔融シリカ粉末を以下の割合で混合して使用した。

FB-60 平均粒径 25  $\mu$ m を 20 重量 %、

FB-35 平均粒径 10  $\mu$ m を 50 重量 %

SO-C3 平均粒径 0.7  $\mu$ m を 30 重量 %

\* 3 : トリフェニルホスフィン

\* 4 : 信越シリコーン社製エポキシシラン KBM-403



表 8

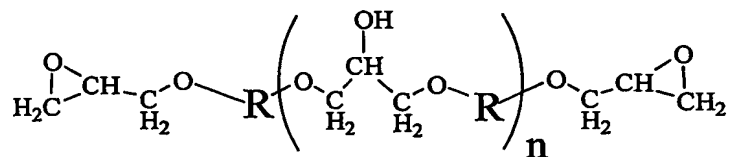
特性値	単位	実施例 7 エポキシ樹脂 A	実施例 8 エポキシ樹脂 B	比較例 6 エポキシ樹脂 C	比較例 7 エポキシ樹脂 D	比較製造例 1 エポキシ樹脂 N
エポキシ樹脂の種類						
室温の曲げ強さ	kg/mm <sup>2</sup>	11.85	11.87	11.82	12.08	11.21
室温の曲げ弾性率	kg/mm <sup>2</sup>	1460	1480	1480	1560	1405
熱時の曲げ強さ	kg/mm <sup>2</sup>	0.88	0.90	0.82	0.91	0.72
熱時の曲げ弾性率	kg/mm <sup>2</sup>	45.2	46.5	45.8	55.3	45.3
ガラス転移温度	°C	114	115	107	117	110
吸水率	%	0.175	0.178	0.182	0.186	0.188
電気伝導率	μ S / c m	48	90	125	88	105
塩素イオン	p p m	13	23	62	20	42

### 産業上の利用可能性

本発明の高純度エポキシ樹脂は、耐熱性、低吸湿性、力学的特性に優れている。更に、イオン性不純物の溶出も少なく、本発明のエポキシ樹脂をエポキシ樹脂組成物として使用する事により電気・電子分野における封止材料として好適である。更に、本発明の高純度エポキシ樹脂の製造方法は、本発明の高純度エポキシ樹脂を容易且つ、高収量で生産でき工業的に有用である。

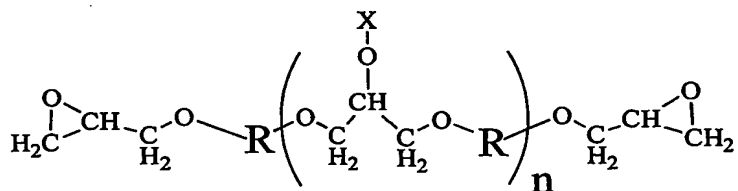
## 請 求 の 範 囲

1. 下記一般式 (I) :

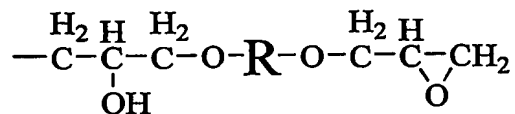


(式中、R は、2 価のフェノール化合物残基及び／又は 2 価のアルコール化合物残基を示し；そして n は、その平均値が 0 より大であり且 10 以下である数値を示す)

により示されるエポキシ化合物であって、n が 0 である成分の比率が 70% より多く且 100% 未満であるものを、水酸化アルカリ金属の存在下で、95℃～150℃の温度において反応せしめ、下記一般式 (II) :



[式中、R は、2 価のフェノール化合物残基及び／又は 2 価のアルコール化合物残基を示し；n は、その平均値が 0 より大であり且 10 以下である数値を示し；そして、X は、水素原子であるか、又は下記一般式 (III) :



(式中、R は、前記の意味を有する)

により表される基である]

により示されるエポキシ化合物であって、X が一般式 (III) に

より表される基である成分を必ず含むもの、を生成せしめることを特徴とする、全塩素含有量が500ppm未満である高純度エポキシ化合物の製造方法。

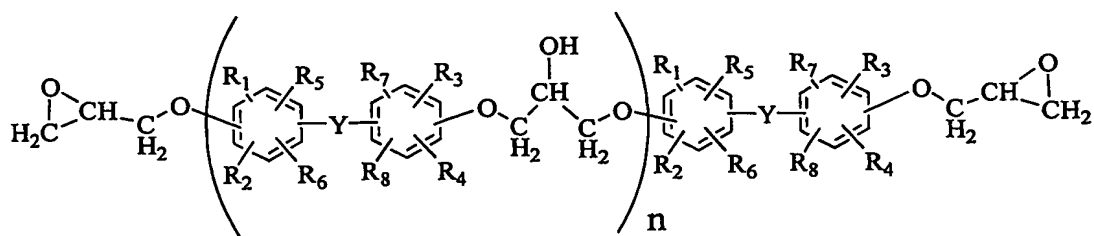
2. 製造されたエポキシ化合物が、90%以上で100%未満の比率の一般式 (I) で示されるエポキシ化合物と、0%より多く10%以下の比率の一般式 (II) で示されるエポキシ化合物とから成ることを特徴とする、請求項1に記載の高純度エポキシ化合物の製造方法。

3. 前記水酸化アルカリ金属が水酸化カリウムであることを特徴とする、請求項1又は2に記載の高純度エポキシ化合物の製造方法。

4. 前記一般式 (1) で示されるエポキシ化合物 1 kg 当たり 5 ~ 100g の水酸化カリウムを使用し、80%以上の濃度の水酸化カリウム水溶液として反応せしめることを特徴とする、請求項1~3のいずれか1項に記載の高純度エポキシ化合物の製造方法。

5. 第3級アルコールの存在下で反応させる事を特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の高純度エポキシ化合物の製造方法。

6. 前記一般式 (I) で示されるエポキシ化合物が、下記一般式 (IV) :



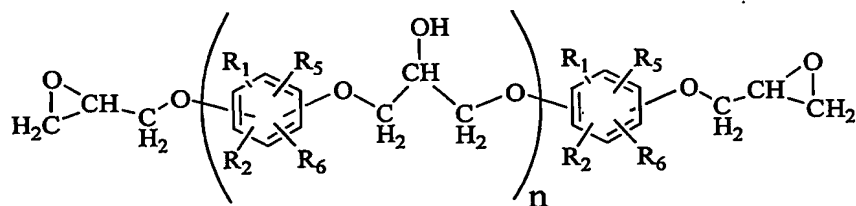
[式中、

$R_1 \sim R_8$  は、水素原子、アルキル基、アリル基、フェニル基又はハロゲン原子を示し、同一であっても異なってもよく；

Yは、直接結合であるか、又は炭素数1～20のアルキル基、アリル基、フェニル基、アラルキル基、ビフェニルアラルキル基、酸素原子、硫黄原子、スルホン基もしくはカルボキシル基であり；そして

nは、その平均値が0より大であり、且10以下である]

により示されるエポキシ化合物、及び／又は下記一般式(V)：



[式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、水素原子、アルキル基、アリル基、フェニル基又はハロゲン原子を示し、同一であっても異なってもよく；そして

nは、その平均値が0より大であり、且10以下である]

により示されるエポキシ化合物であることを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の高純度エポキシ化合物の製造方法。

7. 前記一般式(IV)で示されるエポキシ化合物が、テトラメチルビスフェノール型エポキシ樹脂、又はテトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂であることを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載の高純度エポキシ化合物の製造方法。

8. 請求項1～7のいずれか1項に記載の製造方法から得られる高純度エポキシ化合物とエポキシ樹脂硬化剤とを必須の成分として含む高純度エポキシ樹脂組成物。

9. 請求項1～7のいずれか1項に記載の製造方法により得られる高純度エポキシ化合物とエポキシ樹脂硬化剤を必須の成分として含む電子部品封止材用高純度エポキシ樹脂組成物。

10. 請求項8又は9に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化して得

られる硬化物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001646

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08G59/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G59/00-59/72

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL Derwent

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 1-168722 A (Asahi Chiba Kabushiki Kaisha), 04 July, 1989 (04.07.89), Full text (Family: none)	1-10
A	JP 6-298904 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 25 October, 1994 (25.10.94), Full text (Family: none)	1-10
A	JP 2002-37851 A (SAKAMOTO YAKUHIIN KOGYO CO., LTD.), 06 February, 2002 (06.02.02), Full text (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
21 April, 2004 (21.04.04)Date of mailing of the international search report  
18 May, 2004 (18.05.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001646

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-338657 A (Toto Kasei Kabushiki Kaisha), 27 November, 2002 (27.11.02), Full text (Family: none)	1-10
A	JP 2000-95975 A (Toto Kasei Kabushiki Kaisha), 04 April, 2000 (04.04.00), Full text (Family: none)	1-10
A	JP 5-320309 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 03 December, 1993 (03.12.93), Full text (Family: none)	1-10



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 IntCl<sup>7</sup> C08G59/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 IntCl<sup>7</sup> C08G59/00-59/72

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
 WPIL Derwent

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 1-168722 A (旭チバ株式会社) 1989. 07. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 6-298904 A (日本化薬株式会社) 1994. 10. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-37851 A (阪本薬品工業株式会社) 2002. 02. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 04. 2004

国際調査報告の発送日

18. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加賀 直人

4 J

9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-338657 A (東都化成株式会社)2002. 11. 27, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2000-95975 A (東都化成株式会社)2000. 04. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 5-320309 A (日本化薬株式会社)1993. 12. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-10